

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СЛОЕВ СИЛИЦИДОВ

СЛИПЧЕНКО Н.И.

Представлен краткий обзор процесса образования силицидов. Рассмотрена диффузия с одной движущейся границей $x=\xi(t)$. Хотя получена достаточно стройная картина их образования, очевидно, необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение физики роста и микроструктуры силицидов, возникающих в них дефектов, а также состава первой зарождающейся фазы.

В связи с высокими требованиями, предъявляемыми к интегральным схемам, важное значение приобрели исследования процессов образования силицидов. Выход годных приборов и их надежность зависят от технологической схемы металлизации. При выборе способа металлизации необходимо учитывать и практические соображения. Так, метод, приемлемый в лабораторных условиях, может оказаться неприемлемым в условиях производства. Металлизация также должна быть совместимой с температурным режимом процесса и со структурной компоновкой прибора.

Ранее, когда р–п-переходы в МДП-транзисторах осуществлялись методом диффузии и располагались на глубине в несколько микрометров под поверхностью, требования, предъявляемые к металлизации, касались в основном ее адгезии, высоты барьера, малого электрического сопротивления и высокой коррозионной стойкости. Этим требованиям вполне удовлетворял алюминий. Но когда размеры приборов уменьшились и стала меньше глубина р–п-переходов, проникновение Al в Si на периферии контакта создало серьезную проблему.

Было предложено [1] взять для контактов металл, образующий силицид, чтобы создать однородный слой с контролируемой высотой барьера и хорошей адгезией к Si, а затем нанести второй металл (Al, Au или W), который обеспечивал бы низкое сопротивление. Толщина силицидного слоя меньше 1000 Å, и только несколько сотен ангстрем верхнего слоя кремния расходуется на образование силицида. Силицидный слой предназначен не только для обеспечения хорошего барьера Шоттки, но и для предотвращения реакции между Al и Si. Но Al реагирует с силицидом, поэтому в ряде случаев между силицидом и Al необходим барьерный слой, препятствующий диффузии.

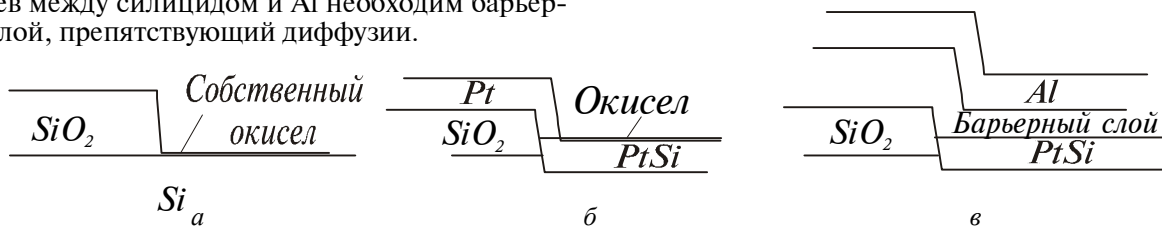
На рисунке показана последовательность операций металлизации на примере формирования силицида платины, который является, по-видимому, самым распространенным материалом для контактов ИС.

В начальный момент (рисунок, поз. а) на поверхности Si в окне, вытравленном в слое толстого окисла, присутствует слой собственного окисла. Одно из требований к металлу для контактов заключается в том, что металл должен проникать через этот слой окисла толщиной 15–50 Å. Оказалось, что некоторые металлы, например Pt и Pd, могут легко проникать через тонкий слой окисла и образовывать силицидные слои.

Во время нанесения Pt температура подложки поддерживается равной 300°С, а затем проводится “спекание” при температуре 550°С для завершения образования силицида. После спекания структура, показанная на рисунке, поз. б, содержит тонкий слой силицида (слой Pt толщиной 500 Å дает слой силицида толщиной ~ 1000 Å) с тонким слоем окисла наверху. Этот тонкий окисный слой формируется как во время нанесения Pt, так и во время спекания из-за наличия кислорода в окружающей среде. Поскольку Si является необходимой составной частью при формировании окисного слоя и Pt не вступает в реакцию с толстым слоем SiO₂, указанный слой образуется только над областью, содержащей силицид, и не появляется на Pt, который находится поверх толстого окисла. Избыток Pt поверх толстого слоя SiO₂ удаляется растворением в царской водке. При этом слой тонкого окисла предохраняет силицид от растворения.

На следующем этапе тонкий слой окисла обычно удаляют путем травления в растворе HF с буферными добавками, а затем наносят барьерный слой и слой Al. Как правило, после этого проводят температурную обработку при 450°С, чтобы обеспечить проникновение металла сквозь окисную пленку между металлическими слоями для образования омического контакта. Чтобы на этом этапе термической обработки исключить проникновение Al в слой силицида Pt, вводят барьерный слой. В качестве барьерного слоя часто используются тугоплавкие металлы, например Cr, V или Ti, которые могут образовывать соединения как с Al, так и с Si.

Выше мы не говорили о том, какие атомы кремния или металла движутся сквозь слой силицида в ходе его роста. Сам факт роста новой фазы указывает на то, что один или оба компонента переносятся к поверхности раздела металл–силицид или Si–силицид.



Операции металлизации при изготовлении силицидного контакта с Si:

а – создание окна в окисле перед нанесением Pt; б – спекание для завершения полного формирования Pt Si; в – структура контакта после нанесения барьерного слоя и Al

На диаграммах состояния систем металл – Si, как правило, имеется более трех видов силицидов. Но эксперимент показывает, что не все равновесные фазы присутствуют в качестве доминирующих фаз роста во время образования силицида в системах тонких пленок. В структурах, образованных тонкими металлическими пленками и монокристаллическим кремнием, наблюдается три основных класса силицидов: силициды, обогащенные металлом (M_2Si), моносилициды (MSi) и дисилициды (MSi_2). Авторы [1] отмечают, что при образовании M_2Si преобладает диффузия атомов нанесенного металла; в случае дисилицидов (MSi_2) в диффузионном потоке преобладает Si; в случае MSi также преобладает диффузия кремния.

В работе [2] рассмотрена диффузия с одной движущейся границей $x=\xi(t)$, где краевые условия выражаются соотношениями

$$C(0,t) = C_1; \quad C(\xi,t) = 0; \quad \xi(0) = 0; \quad (1)$$

$$j[\xi(t),t] = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\xi(t)} = C_s \frac{d\xi}{dt}. \quad (2)$$

Здесь $d\xi/dt$ – скорость движения границы раздела во время роста; индекс “1” относится к металлу.

Решение задач (1), (2) на основании второго закона Фика выражается формулами

$$\xi(t) = \beta t^{1/2}; \quad (3)$$

$$C = C_1 \left[1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D}} t^{-1/2}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{2\sqrt{D}}\right)} \right]. \quad (4)$$

где β – корень трансцендентного уравнения

$$\frac{\sqrt{\pi} C_s}{2C_1 \sqrt{D}} \cdot \beta = \frac{\exp\left(-\frac{\beta^2}{4D}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{2\sqrt{D}}\right)}, \quad (5)$$

$$\operatorname{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-t^2} dt,$$

$$\eta = \frac{xt^{-1/2}}{2\sqrt{D}}.$$

В нашем случае краевые условия формулируются следующим образом:

$$C(0,t) = C_{кр}; \quad C(\xi,t) = \varepsilon; \quad \xi(0) = 0. \quad (6)$$

Кроме того, известен закон движения границы

$$\xi(t) = At^{1/2}, \quad (7)$$

где A – неизвестная величина, подлежащая определению. Введем новую функцию

$$C' = C - \varepsilon, \quad (8)$$

для которой краевые условия (6) примут вид:

$$C'(0,t) = C_{кр} - \varepsilon; \quad C(\xi,t) = 0; \quad \xi(0) = 0. \quad (9)$$

Если предположить, что граничное условие (2) в нашем случае также выполняется, то задача становится аналогичной (1), (2) и ее решение имеет вид

$$C' = \tilde{C}_{кр} \left[1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D}} t^{-1/2}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right)} \right]; \quad (10)$$

$$\tilde{C}_{кр} = C_{кр} - \varepsilon.$$

Следует отметить, что для тонких пленок значение ε с точностью до малых величин второго порядка можно считать постоянным.

Запишем градиент концентрации:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x} &= -\frac{2\tilde{C}_{кр}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right)} \cdot \frac{\partial}{\partial \eta} \int_0^\eta e^{-t^2} dt \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} = \\ &= -\frac{\tilde{C}_{кр}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right) \sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда граничное условие для диффузионного потока $j(x,t)$ на движущейся границе принимает вид

$$\begin{aligned} j[\xi(t),t] &= -D \left[-\frac{\tilde{C}_{кр}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right) \sqrt{Dt}} \cdot e^{-\frac{A^2 t}{4Dt}} \right] = \\ &= \frac{\tilde{C}_{кр} D e^{-\frac{A^2}{4D}}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right) \cdot \sqrt{D} \sqrt{t}} = C_s \frac{A}{2\sqrt{t}}, \end{aligned} \quad (12)$$

откуда

$$C_s = \frac{2\tilde{C}_{кр} \sqrt{D} e^{-\frac{A^2}{4D}}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right) A}. \quad (13)$$

Скорость перемещения межфазной границы $d\xi/dt$ можно определить как

$$\frac{d\xi(t)}{dt} = j[\xi(t),t]/C_0, \quad (14)$$

где C_0 – количество атомов металла (кремния) в единице объема силицидного слоя. Подставляя выражение для потока $j[\xi(t),t]$ и для $\xi(t)$ в уравнение (14), определяем коэффициент A как корень трансцендентного уравнения:

$$\frac{A}{2} = \frac{\tilde{C}_{кр} \sqrt{D} \cdot \exp\left(-\frac{A^2}{4D}\right)}{C_0 \sqrt{\pi} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right)}, \quad (15)$$

которое легко решается численно методом Ньютона.

Пусть отжиг проводится при температуре T_0 в течение времени $t = t_0$. В момент времени $t = t_0$ поток будет равен

$$j(t_0) = j_0 = \frac{\tilde{C}_{\text{кр}} \sqrt{D} \cdot e^{-\frac{A^2}{4D}}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{D}}\right) \sqrt{t_0}}. \quad (16)$$

Будем считать, что коэффициент диффузии как функция от температуры определяется формулой

$$D(t) = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Предположим, что отжиг проводится с изменением температуры во времени $T = T(t)$. Положим также, что на поверхности реакции $j(t) = j_0 = \text{const}$. Тогда

$$j_0 = \frac{\tilde{C}_{\text{кр}}(T) \sqrt{D(T)} \exp\left[-\frac{A^2}{4D(T)}\right]}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left[\frac{A}{2\sqrt{D(T)}}\right] \sqrt{t}}. \quad (17)$$

Из выражения (17) численно находим зависимость температуры от времени, используя логарифмирование по основанию натурального логарифма и определяя для каждой температуры отжига T из (15) значение коэффициента A .

Используя построенные графики $T = f(t)$, проводим отжиг при различных значениях $j(t_0)$, после чего измеряем искомые выходные параметры. Кривая с оптимальным значением искомого параметра выбирается за исходную для практических целей.

Закон изменения максимальной растворимости диффузанта в силициде зададим в виде

$$C_{\text{кр}} = C_{\text{пр}} e^{\frac{\lambda}{T+\gamma}}, \quad (18)$$

где λ и γ определяются экспериментальным путем так, что

$$C_{\text{кр}}(T_0) = C_{\text{пр}} e^{\frac{\lambda}{T_0+\gamma}}, \quad (19)$$

а $C_{\text{пр}}$ — предельная растворимость, соответствующая температуре, при которой кристаллическая решетка силицида находится на грани разрушения.

С точки зрения фазовых переходов образование силицида, как оно рассматривается в данной статье, связано с реакцией между двумя твердыми фазами, находящимися в непосредственном контакте и образующими упорядоченные интерметаллические соединения при температурах, значительно более низких, чем температура, при которой образуется жидкая фаза. Особенность реакции заключается в том, что она происходит между двумя разными видами твердых тел: ковалентной монокристаллической подложкой и металлической мелкозернистой тонкой пленкой. Поскольку металлические пленки очень мелкозернистые, должен происходить быстрый перенос атомов металла по границам зерен. Тот факт, что дисилициды тугоплавких металлов начинают образовываться при температурах $\sim 600^\circ\text{C}$ [2], означает, что перенос атомов тугоплавкого металла к месту реакции не является лимитирующим.

Оказывается [2], что процессы образования как дисилицидов, так и силицидов обогащенных металлов (при $T=200^\circ\text{C}$) лимитируются поступлением атомов Si к месту реакции. Механизмы поступления Si при высоких и низких температурах могут быть различными. При температуре выше 600°C энергия фононов в Si, по-видимому, оказывается достаточной для отрыва атомов Si от поверхности. При температуре ниже 200°C энергии фононов недостаточно для разрыва ковалентных связей в кремнии, поэтому существует какой-то другой механизм освобождения атомов Si из решетки. Был предложен междоузельный механизм, при котором разрыву связей способствуют атомы металла, находящиеся в междоузлиях.

Междоузельный механизм предложен на основании экспериментального факта, что вступать в реакцию с кремнием при низких температурах могут те металлы, атомы которых способны диффундировать по междоузлиям в Si. При перескоке в междоузлие атом увеличивает число ближайших соседей, окружающих атомы Si, и в то же время оставляет вакансию позади. Увеличение числа ближайших соседей приводит к ослаблению связей, обусловленному обменом заряда. Ослабленные связи можно рассматривать как трансформировавшиеся из ковалентного типа в металлический.

Междоузельный механизм требует непрерывного поступления к границе раздела силицид—кремний атомов Me. Поэтому скорость роста зависит от того, насколько быстро атомы металла могут достигать границы раздела. Она определяется диффузией, и рост следует параболическому закону.

Автором представлено две довольно различные картины роста силицидов: одна — для силицидов тугоплавких металлов, другая — для обогащенных металлом силицидов из металлов, близких к благородным. Отмечено [3], что формирование некоторых силицидов лежит на границе между двумя этими механизмами. Например, CrSi_2 может формироваться при 450°C (температуре, низкой для образования дисилицида), а Co_2Si формируется при температуре выше 350°C (высокой для образования силицидов, обогащенных металлом).

Как уже отмечалось, моносилициды могут быть первой растущей фазой, но могут и следовать за фазой, обогащенной металлом. В последнем случае формирование новой фазы будет связано с диссоциацией предыдущей фазы.

Литература: 1. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакция / Под ред. Дж. Поута, К.Ту, Дж.Мейера. М.: Мир, 1982. 576 с. 2. Райченко А.И. Математическая диффузия в приложениях. К.: Наук. думка, 1981. 181 с. 3. Антонова В.А., Чименко Л.И., Слипченко Н.И., Третьяк С.Е. Силициды тугоплавких металлов в технологии интегральных схем // НТС. Технология. Технология приборостроения. 1988. № 2. С. 21-28.

Поступила в редколлегию 23.04.98

Рецензент: член-корр. НАНУ, д-р техн. наук Гринев Б.В.

Слипченко Николай Иванович, доцент кафедры МЭПУ ХТУРЭ. Научные интересы: моделирование процессов формирования интегральных структур, разработка теории многофункциональных частотных элементов. Адрес: 310726, Украина, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. 47-01-07.